



Generate Collection

Print

JP 8-245759

L4: Entry 12 of 58

File: JPAB

Sep 24, 1996

PUB-NO: JP408245759A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08245759 A

TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION SUITABLE FOR SEALING SEMICONDUCTOR

PUBN-DATE: September 24, 1996

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OHIRA, MASATO

SONE, YOSHIHISA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO METAL IND LTD

SUMIKIN CHEM CO LTD

APPL-NO: JP07049688

APPL-DATE: March 9, 1995

INT-CL (IPC): C08 G 59/62; C08 G 59/62; C08 G 59/08; H01 L 23/29; H01 L 23/31

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject composition, having a low coefficient of moisture absorption excellent in solder heat resistance and capable of providing semiconductor packages remarkably improved in reliability by using a xylylene compound comprising an m-xylylene compound as a raw material.

CONSTITUTION: This epoxy resin composition contains (A) an epoxy resin and (B) a phenolic resin as a curing agent in amounts so as to provide 0.5-1.5 equiv. ratio of OH groups in the component (B)/epoxy groups in the component (A). The component (B) is a phenolic resin obtained by reacting (i) a phenol compound with (ii) a xylylene compound of formula I (R1 and R2 are each H, a 1-4C alkyl or a 2-4C acyl), with the proviso that  $\geq 10\text{wt.}\%$  component (ii) is (iii) an m-xylylene compound of formula II. The component (A) is an epoxy resin prepared by epoxidizing the component (B). Furthermore, the component (ii) preferably comprises 10-100wt.% component (iii) and (iv) 0-90wt.% p-xylylene compound of formula III.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-245759

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/62	N J S		C 0 8 G 59/62	N J S
	N J F			N J F
59/08	N H K		59/08	N H K
H 0 1 L 23/29			H 0 1 L 23/30	R
23/31				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-49688

(22)出願日 平成7年(1995)3月9日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71)出願人 000182904

住金化工株式会社

東京都千代田区外神田2丁目16番2号

(72)発明者 大平 正人

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 曾根 嘉久

茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住金化工株式会社開発研究所内

(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

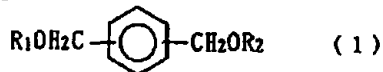
(54)【発明の名称】 半導体封止用に適したエポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 エポキシ樹脂と硬化剤のフェノール系樹脂とからなる半導体封止用に適したエポキシ樹脂組成物の低吸湿化と半田耐熱性の改善。

【構成】 硬化剤が、フェノール化合物と一般式(1)

【化7】

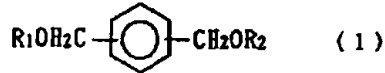


(式中、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> はそれぞれ独立に、水素原子、C<sub>1</sub> ~C<sub>4</sub> の低級アルキル基またはC<sub>2</sub> ~C<sub>4</sub> のアシル基である) で表されるキシリレン化合物とを反応させて得たフェノール系樹脂であり、ただし前記キシリレン化合物の10重量%以上がメタキシリレン化合物であり、エポキシ樹脂が上記フェノール系樹脂をエポキシ化して得たエポキシ樹脂である、エポキシ樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

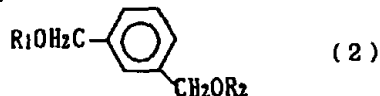
【請求項1】 エポキシ樹脂(A)と硬化剤のフェノール系樹脂(B)とを、フェノール系樹脂(B)の水酸基/エポキシ樹脂(A)のエポキシ基の当量比が0.5~1.5となる割合で含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記フェノール系樹脂(B)がフェノール化合物と下記一般式(1)

## 【化1】



(式中、 $R_1$  および  $R_2$  はそれぞれ独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_4$  の低級アルキル基または  $C_2 \sim C_4$  のアシル基である)で表されるキシリレン化合物とを反応させて得たフェノール系樹脂であり、ただし、前記キシリレン化合物の10重量%以上が、一般式(2)

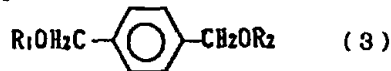
## 【化2】



(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は上記と同じ意味)で表されるメタキシリレン化合物であり、前記エポキシ樹脂(A)が上記フェノール系樹脂をエポキシ化して得たエポキシ樹脂であることを特徴とする、エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記キシリレン化合物が前記メタキシリレン化合物10~100重量%と下記一般式(3)

## 【化3】



(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は請求項1に記載した通りの意味)で表されるパラキシリレン化合物0~90重量%とからなる、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体を利用した電子回路部品(半導体パッケージ)の封止(半導体封止)用に適した、成形性、耐湿性、および半田耐熱性に優れたエポキシ樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体封止用には、エポキシ樹脂とエポキシ硬化剤と多量の充填材粉末とからなるエポキシ樹脂組成物が主に用いられている。近年、半導体パッケージは実装密度を高めるために小型薄型化され、さらに実装方法も従来のリードピンを基板の穴に挿入する方式から、基板表面に部品を半田付けする表面実装方式へと移行しており、それに伴って半導体封止用の樹脂にもこれまでとは異なった特性が要求されている。

【0003】従来のピン挿入実装方式では、半田付け時

にはリード部の部分的加熱ですみ、この加熱が封止用材料に及ぼす影響はほとんどなかった。一方、表面実装方式では、パッケージ全体が熱媒に浸され、加熱されることになる。そのため、封止用樹脂の耐湿性や耐熱性が問題となり、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、硬化剤のノボラック型フェノール樹脂、および充填材のシリカ粉末からなる従来の代表的な半導体封止用エポキシ樹脂組成物では、表面実装方式における封止用には不十分であった。すなわち、半田付け時の加熱によって吸湿された水分が蒸気となる際に樹脂部分にクラックが発生し、半導体パッケージの信頼性が低下するという問題があった。このような欠点を解消するために、種々の封止用樹脂組成物の改良がこれまでに検討されてきた。

【0004】例えば、硬化剤にトリス(ヒドロキシフェニル)メタンとフェノールアラール樹脂とを組み合わせ用いた組成物(特開平1-292029号公報)、エポキシ樹脂がビフェニル型のものである組成物(特開平1-108256号公報)、エポキシ樹脂あるいはフェノール系硬化剤をシリコン変性した組成物(特開平2-127417号公報、特開平2-202914号公報)、エポキシ樹脂がビフェニル骨格またはナフタレン骨格のものであり、硬化剤がフェノールアラール樹脂である組成物(特開平4-325517号公報)、硬化剤がフェノールアラール樹脂とジシクロペンタジエンフェノール樹脂の混合物である組成物(特開平4-359013号公報)などが提案されている。

【0005】特開平5-97967号公報には、硬化剤がフェノールアラール樹脂であり、エポキシ樹脂がこのフェノールアラール樹脂のエポキシ化物である組成物が記載されている。フェノールアラール樹脂の合成原料のうち、フェノール化合物は置換フェノール化合物であり、キシリレン化合物についてはパラ体を使用した実施例しか示されていない。

【0006】特開平5-140260号公報には、硬化剤がフェノールもしくはナフトールアラール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、またはこれらの混合物であり、エポキシ樹脂がナフトールアラール樹脂のエポキシ化物である組成物が記載されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの従来のエポキシ樹脂組成物は、薄型表面実装用の封止材として要求される特性を十分に満足するには至っていない。特にTSOP、TQFPなどのドライバックレス化や乾燥処理不要など、ますます厳しさを増す半田耐熱性の要求に対しては不十分である。本発明の目的は、上記問題を解決し、成形性、耐湿性、および半田耐熱性に優れた半導体封止用に適したエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

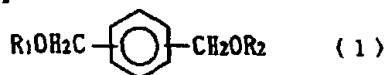
## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、少なくとも一部がメタキシリレン化合物からなるキシリレン化合物を原料とするフェノールアラルキル樹脂からなる硬化剤と、この樹脂のエポキシ化物からなるエポキシ樹脂との組合わせが、半田耐熱性に著しく優れていて、上記課題を解決できることを知り、本発明を完成した。

【0009】ここに、本発明は、エポキシ樹脂(A)と硬化剤のフェノール系樹脂(B)とを、フェノール系樹脂(B)の水酸基/エポキシ樹脂(A)のエポキシ基の当量比が0.5~1.5となる割合で含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記フェノール系樹脂(B)がフェノール化合物と下記一般式(1)で表されるキシリレン化合物とを反応させて得たフェノール系樹脂であり、前記キシリレン化合物の10重量%以上が下記一般式(2)で表されるメタキシリレン化合物であり、前記エポキシ樹脂(A)が上記フェノール系樹脂をエポキシ化して得たエポキシ樹脂であることを特徴とする、エポキシ樹脂組成物である。

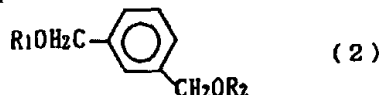
【0010】

【化4】



【0011】

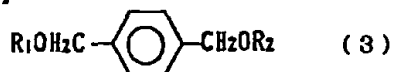
【化5】



【0012】上記式中、 $R_1$  および  $R_2$  はそれぞれ独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_4$  の低級アルキル基または  $C_2 \sim C_4$  のアシル基である。好適態様にあつては、キシリレン化合物は、上記一般式(2)で示されるメタキシリレン化合物10~100重量%と下記一般式(3)(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は上記と同じ意味)で示されるパラキシリレン化合物0~90重量%とからなる。

【0013】

【化6】



【0014】本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤として作用するフェノール系樹脂(B)は、フェノール化合物と上記一般式(1)で表されるキシリレン化合物との反応により得られる、フェノールアラルキル樹脂とも呼ばれる樹脂である。このフェノール系樹脂は、原料のフェノール化合物とキシリレン化合物とを酸触媒の存在下で縮合反応させることにより容易に合成することができる。

【0015】フェノール系樹脂(B)の原料となるフェ

ノール化合物は、芳香環に結合した1または2以上の水酸基を有する芳香族化合物である。単環型のフェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ハロゲン化フェノール、カテコール、レゾルシンなどが、多環型のフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどが、また縮合多環型のフェノール化合物としては、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、アントラセノール、ナフタレンジオールなどがそれぞれ挙げられ、これらを1種もしくは2種以上使用することができる。原料フェノール化合物として特に好ましいのは、フェノール、クレゾール、およびナフトールである。

【0016】フェノール系樹脂(B)のもう一方の原料であるキシリレン化合物は、上記一般式(1)で示される化合物である。このキシリレン化合物としては、キシリレン化合物の合計量に基づいて、上記一般式(2)で示されるメタキシリレン化合物を10重量%以上含有するものを使用する。

【0017】すなわち、原料のキシリレン化合物は、メタキシリレン化合物のみからなるもの、またはこのメタキシリレン化合物10重量%以上と他のキシリレン化合物(すなわち、オルトキシリレン化合物および/またはパラキシリレン化合物)90重量%以上との混合物のいずれかである。混合物の場合、混合物中のメタキシリレン化合物の割合が10重量%未満になると、得られるエポキシ樹脂組成物の吸湿率が大きくなり、半田耐熱性が低下する。キシリレン化合物中のメタキシリレン化合物の割合は、好ましくは20重量%以上であり、特に好ましくは40重量%以上である。

【0018】一般式(2)で示されるメタキシリレン化合物の具体例としては、メタキシリレングリコール；メタキシリレングリコールジメチルエーテル、メタキシリレングリコールジエチルエーテル、メタキシリレングリコールジプロピルエーテル、メタキシリレングリコールジブチルエーテル、メタキシリレングリコールモノメチルエーテル、メタキシリレングリコールモノエチルエーテルなどのメタキシリレングリコールモノまたはジ低級アルキルエーテル；メタキシリレングリコールジ酢酸エステル、メタキシリレングリコールジプロピオン酸エステル、メタキシリレングリコールジ酪酸エステル、メタキシリレングリコールモノ酢酸エステルなどのメタキシリレングリコールモノまたはジ低級アシルエステルなどが挙げられる。好ましいメタキシリレン化合物は、メタキシリレングリコールおよびメタキシリレングリコールジメチルエーテルである。

【0019】キシリレン化合物がメタキシリレン化合物と他のキシリレン化合物との混合物である場合、他のキシリレン化合物としては、オルトキシリレン化合物より、上記一般式(3)で示されるパラキシリレン化合物の

方が好ましい。すなわち、好ましいキシリレン化合物の混合物は、メタキシリレン化合物10重量%以上とパラキシリレン化合物90重量%以下との混合物である。このパラキシリレン化合物の具体例としては、上に列挙したメタキシリレン化合物に対応するパラ異性体が挙げられる。好ましいパラキシリレン化合物は、パラキシリレングリコールおよびパラキシリレングリコールジメチルエーテルである。

【0020】フェノール系樹脂(B)の製造に用いられる酸触媒としては、リン酸、硫酸、塩酸などの無機酸；ならびにシュウ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸；さらには塩化亜鉛、塩化第二錫、塩化第二鉄、ジエチル硫酸などのフリーデルクラフツ触媒が挙げられ、これらを単独または2種以上使用することができる。酸触媒はキシリレン化合物の種類によって使い分けられ、その使用量は、上記原料の合計量に対して0.003~5重量%の範囲内が好ましい。

【0021】フェノール化合物とキシリレン化合物との反応は、通常100~180℃の範囲で1~10時間程度行われる。反応は無溶媒でも実施できるが、反応に直接関与しない有機化合物(例、芳香族塩素化合物、芳香族エーテル類、芳香族ケトン類、芳香族エステル類など)を溶媒として共存させてもよい。溶媒の共存により、原料成分や触媒を溶解させて均質化することができ、反応生成物の分離・回収も容易になる。この反応は、縮合で生成する水の他に、使用するキシリレン化合物の種類によっては、アルコールまたはカルボン酸を生成しながら進行する。縮合反応終了後、系内に残留した未反応のフェノール化合物を真空下で留去させるか、または水蒸気蒸留などの適当な方法によって反応系から除去することにより、本発明で用いるフェノール系樹脂(B)が得られる。

【0022】フェノール系樹脂(B)の製造において、原料の反応割合は、フェノール化合物1モルに対してキシリレン化合物0.1~0.8モル、特に0.2~0.6モルの範囲内が好ましい。キシリレン化合物の量が0.1モル未満では、未反応フェノールが多くなり、収率が下がるため好ましくない。また分子量が小さくなり、コールドフローを引き起こしやすくなる。一方、キシリレン化合物の量が0.8モルを超えると、生成樹脂の分子量が増大して、軟化温度が上昇し、成形時の流動性の低下を招き易い。

【0023】フェノール系樹脂(B)としては、数平均分子量が300~3000程度、水酸基当量が140~220程度のものが好ましい。より好ましくは、数平均分子量が400~2000、水酸基当量が150~200のものである。

【0024】本発明で用いるエポキシ樹脂(A)は、上記のフェノール系樹脂(B)をエポキシ化して得たものである。ただし、エポキシ樹脂(A)は、これに組合わ

せて使用する硬化剤(B)のエポキシ化物である必要はなく、硬化剤(B)として使用するのとは別の本発明の範囲内のフェノール系樹脂(即ち、原料キシリレン化合物の10重量%以上がメタキシリレン化合物であるフェノールアラルキル樹脂)をエポキシ化して得たエポキシ樹脂を使用してもよい。

【0025】フェノール系樹脂のエポキシ化は適当な公知方法を適用して実施することができる。最も代表的な方法は、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下、フェノール系樹脂をエビハロヒドリン、好ましくはエビクロヒドリンと反応させてエポキシ化する方法である。この反応により、フェノール系樹脂中のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル基に変換され、エポキシ樹脂となる。

【0026】この反応に使用可能なハロゲン化水素捕捉剤の例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物を挙げることができる。これらは固体のままか、40~50%水溶液で反応系に添加することができる。ハロゲン化水素捕捉剤の添加量は、上記フェノール系樹脂の水酸基1当量に対して0.8~1.5当量、好ましくは0.9~1.1当量である。

【0027】エポキシ化反応に使用するエビハロヒドリンの割合は、フェノール系樹脂の水酸基含有量にもよるが、通常は水酸基1当量に対して1.3~20当量、好ましくは2.0~10当量の過剰量のエビハロヒドリンを使用する。反応温度は50~150℃の範囲が好ましく、反応時間は一般に1~20時間である。この反応は、無溶媒でも、あるいは適当な溶媒(例、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド)を使用して行うこともできる。また、上記のエポキシ化反応は、無触媒で反応が進行するが、所望により層間移動触媒などの適当な触媒を使用してもよい。

【0028】反応後、過剰のエビハロヒドリンを留去した後、反応生成物中に残留する過剰のハロゲン化水素捕捉剤とこの捕捉で副生する塩を、水または他の溶媒による洗浄などの適宜手段で反応生成物から除去すると、目的とするエポキシ樹脂が得られる。

【0029】本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤として上記のフェノール系樹脂(B)(以下、必須フェノール系樹脂という)と、上記フェノール系樹脂をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂(A)(以下、必須エポキシ樹脂という)とを必須成分として含有する。必須フェノール系樹脂および必須エポキシ樹脂に加えて、その他のフェノール系樹脂(以下、併用フェノール樹脂という)および/またはその他のエポキシ樹脂(以下、併用エポキシ樹脂という)を、本発明の目的を損なわない範囲で、いずれも1種もしくは2種以上併用することができる。

【0030】併用フェノール系樹脂としては、エポキシ樹脂と反応してエポキシ樹脂を硬化させるものであれば特に限定されない。好ましい具体例としては、フェノール

ルノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、本発明の範囲外のフェノールアラキルまたはナフトールアラキル樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂などが挙げられる。また、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,2-トリス（ヒドロキシフェニル）エタン、1,1,3-トリス（ヒドロキシフェニル）プロパン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシテトラメチルビフェニル、ジヒドロキシナフタレンなどの多価フェノール化合物も硬化剤としてフェノール系樹脂に併用することができ、便宜上、このようなフェノール系化合物も併用フェノール系樹脂とする。

【0031】併用フェノール系樹脂の使用量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、好ましくはフェノール系樹脂の合計量（必須フェノール系樹脂と併用フェノール系樹脂との合計量）に対して50重量%未満である。この量が50重量%以上であると、本発明のエポキシ樹脂組成物の特徴である成形性、耐湿性、半田耐熱性のいずれかが低下することがある。

【0032】併用エポキシ樹脂の具体例としては、上記併用フェノール樹脂をエポキシ化したエポキシ樹脂が挙げられる。併用エポキシ樹脂の使用量も、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、好ましくは、エポキシ樹脂の合計量（必須エポキシ樹脂と併用エポキシ樹脂の合計量）に対して50重量%未満である。この量が50重量%以上になると、本発明のエポキシ樹脂組成物の特徴である成形性、耐湿性、半田耐熱性のいずれかが低下することがある。

【0033】本発明において、必須エポキシ樹脂とその硬化剤である必須フェノール系樹脂の配合比は、機械的性質や耐湿性の点から、フェノール系樹脂中の水酸基／エポキシ樹脂中のエポキシ基の当量比が0.5～1.5の範囲となるようにする。好ましくは、この当量比は0.8～1.2の範囲内である。

【0034】併用エポキシ樹脂および／または併用フェノール樹脂を用いる場合も同様に、フェノール樹脂全体の水酸基の合計数／エポキシ樹脂全体のエポキシ基の合計数で表される当量比が0.5～1.5の範囲、好ましくは0.8～1.2の範囲になるようにする。

【0035】本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記必須成分以外に、必要に応じて適当な無機充填材、硬化促進剤、カップリング剤、難燃剤・難燃助剤、離型剤、着色剤、低応力化剤などを加えることができる。

【0036】本発明で用いることができる無機充填材としては、非晶性シリカ（溶融シリカ）、結晶性シリカ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、マグネシア、クレー、タルク、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、ガラス繊維などが挙げられる。

【0037】半導体封止用エポキシ樹脂組成物の場合、

成形性および低応力性の点から、組成物全体の60～95重量%という非常に多量の無機充填材を配合するのが普通である。成形性（溶融粘度、流動性）を損なわない限りにおいては、低応力性、低吸湿性の点から無機充填材量が多い方が好ましい。一般に、成形性と機械的特性のバランスから、球状シリカと破砕状シリカを組み合わせ使用することが好ましい。

【0038】硬化促進剤としては、エポキシ樹脂とフェノール系硬化剤の硬化反応を促進させるものであれば特に限定されない。例えば、2-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘキサデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノ）フェノール、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7などの3級アミン；トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ（p-メチルフェニル）ホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィンなどの有機ホスフィン化合物；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート等のテトラフェニルホウ酸エステル等が挙げられる。

【0039】中でも、耐湿性の点から、有機ホスフィン化合物が好ましく、トリフェニルホスフィンが特に好ましい硬化促進剤である。これらの硬化促進剤は、用途によっては2種以上を併用してもよく、その添加量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1～5重量部の範囲が好ましい。

【0040】半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、無機充填材をシランカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤であらかじめ表面処理することが、耐湿信頼性の点で好ましい。カップリング剤としては、エポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン、ビニルシランなどのシランカップリング剤が好ましく用いられる。

【0041】難燃剤の例としてはハロゲン化エポキシ樹脂、ハロゲン化合物、リン化合物などが挙げられ、難燃助剤の例には三酸化アンチモンなどがある。離型剤の例としてはカルナバワックス、ステアリン酸、モンタン酸、カルボキシル基含有ポリオレフィンなどがあり、着色剤の例にはカーボンブラックなどがある。低応力化剤の例としては、シリコーンゴム、変性ニトリルゴム、変性ポリブタジエンゴム、変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

【0042】なお、本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる硬化促進剤、難燃剤・難燃助剤、離型剤、着色剤、低応力化剤などは、ここに例示したものに限定され

るわけではない。これらの各成分の配合比は特に制限されず、従来の同種の組成物における配合比と同様でよい。

【0043】本発明のエポキシ樹脂組成物は、前述のエポキシ樹脂、フェノール系樹脂、ならびに必要な応じて無機充填材およびその他の添加剤を、ミキサー等によって十分均一に混合した後、さらに熱ロールやニーダ等による溶融混合処理を行うことにより製造される。通常は、成形に使用し易いように、得られた混合物を適当な大きさに粉砕またはペレット化もしくは造粒して、成形に供する。

【0044】本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた半導体の封止は、低圧トランスファー成形法を利用して行うのが普通であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法、注型などの他の成形法を利用することもできる。本発明のエポキシ樹脂組成物の用途は半導体封止に限定されるものではなく、塗料、積層材、接着剤等としても利用可能である。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中、部および％は、特に指定のない限り重量部および重量％である。

【0046】【製造例1】（フェノール系樹脂B-1の製造）

攪拌機、温度計、コンデンサー、および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、フェノール470部、パラキシリレンジメチルエーテル355部、メタキシリレンジメチルエーテル19部、および触媒のトリフルオロメタンスルホン酸0.1部を1%水溶液に希釈したものに加え（原料キシリレン化合物中のメタキシリレン化合物の割合は5%）、窒素気流下に100～150℃に加熱し、副生したメタノールを系外に除去しながら、縮合副生成物の発生が認められなくなるまで反応を行った（約3時間）。その後、系内の未反応フェノールを減圧蒸留によって除去して、目的とする縮合反応物であるフェノール系樹脂を回収した。このフェノール系樹脂は、軟化点が73℃、150℃での溶融粘度が150 cps、水酸基当量が171 g/eqであった。このフェノール系樹脂をB-1とする。

【0047】【製造例2】（フェノール系樹脂B-1のエポキシ化樹脂A-1の製造）

攪拌機、温度計、滴下ロート、および分離管付きコンデンサーを備えた反応容器に、実施例1で得たフェノール系樹脂B-1を100部、エピクロロヒドリンを405部（フェノール系樹脂の水酸基当量あたり7.5当量）、および溶媒のジメチルスルホキシドを225部仕込み、攪拌しながら115～120℃に昇温した後、同じ温度で49%水酸化ナトリウム水溶液53部を3時間かけて連続的に滴下した。

【0048】この間、温度を115～120℃に保ちなが

ら、留出するエピクロロヒドリンと水の混合物を冷却凝縮させて分液し、エピクロロヒドリン層は反応系内に戻しながら反応させて、フェノール系樹脂のエポキシ化反応（水酸基のグリシジルエーテル化）を行った。

【0049】反応終了後、過剰のエピクロロヒドリンを減圧蒸留で除去した後、残留物（副生塩とジメチルスルホキシドを含有するエポキシ化生成物）をメチルイソブチルケトンに溶解させ、得られた溶液を水洗して、副生塩とジメチルスルホキシドを除去した。その後、有機層から溶媒を留去して、目的とするエポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂のエポキシ当量は230 g/eqであった。このエポキシ樹脂をA-1とする。

【0050】【製造例3】（フェノール系樹脂B-2の製造）

原料として、フェノール470部、パラキシリレンジメチルエーテル299部、メタキシリレンジメチルエーテル75部（原料キシリレン化合物中のメタキシリレン化合物の割合は20%）を用いた以外は、製造例1と同様に縮合反応と未反応フェノールの留去を行い、縮合反応物のフェノール系樹脂を得た。このフェノール系樹脂は、軟化点が74℃、150℃での溶融粘度が130 cps、水酸基当量が166 g/eqであった。このフェノール系樹脂をB-2とする。

【0051】【製造例4】（フェノール系樹脂B-2のエポキシ化樹脂A-2の製造）

製造例3で得た樹脂B-2を用いた以外、製造例2と同様にエポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂のエポキシ当量は220 g/eqであった。このエポキシ樹脂を樹脂A-2とする。

【0052】【製造例5】（フェノール系樹脂B-3の製造）

原料として、フェノール470部、パラキシリレンジメチルエーテル187部、メタキシリレンジメチルエーテル187部（原料キシリレン化合物中のメタキシリレン化合物の割合は50%）を用いた以外は、製造例1と同様に縮合反応と未反応フェノールの留去を行い、縮合反応物のフェノール系樹脂を得た。このフェノール系樹脂は、軟化点が75℃、150℃での溶融粘度が130 cps、水酸基当量が169 g/eqであった。このフェノール系樹脂をB-3とする。

【0053】【製造例6】（フェノール系樹脂B-3のエポキシ化樹脂A-3の製造）

製造例5で得た樹脂B-3を用いた以外、製造例2と同様にエポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂の当量は225 g/eqであった。このエポキシ樹脂を樹脂A-3とする。

【0054】【製造例7】（フェノール系樹脂B-4の製造）

原料として、フェノール470部、メタキシリレンジメチルエーテル374部（原料キシリレン化合物は

100 %メタキシリレン化合物)を用いた以外は、製造例1と同様に縮合反応と未反応フェノールの留去を行い、縮合反応物のフェノール系樹脂を得た。このフェノール系樹脂は、軟化点が77℃、150℃での溶融粘度が160 cp s、水酸基当量が172 g/eqであった。このフェノール系樹脂をB-4とする。

【0055】[製造例8] (フェノール系樹脂B-4のエポキシ化樹脂A-4の製造)

製造例7で得た樹脂B-4を用いた以外、製造例2と同様にしてエポキシ樹脂を得た。この樹脂はエポキシ当量が230 g/eqであった。このエポキシ樹脂を樹脂A-4とする。

【0056】[製造例9] (フェノール系樹脂B-5の製造)

原料として、フェノール 470部、パラキシリレンジメチルエーテル374部(原料キシリレン化合物は100 %パラキシリレン化合物)を用いた以外は、製造例1と同様に縮合反応と未反応フェノールの留去を行い、縮合反応物のフェノール系樹脂を得た。このフェノール系樹脂は、軟化点が69℃、150℃での溶融粘度が140 cp s、水酸基当量が172 g/eqであった。なお、このフェノール系樹脂をB-5とする。

【0057】[製造例10] (フェノール系樹脂B-5のエポキシ化樹脂A-5の製造)

製造例9で得た樹脂B-5を用いた以外、製造例2と同様にしてエポキシ樹脂を得た。この樹脂はエポキシ当量が228 g/eqであった。このエポキシ樹脂を樹脂A-5とする。以上の製造例1~10の生成物の概要を表1にまとめて示す。

【0058】[実施例1~3]表1に示す、上記製造例3、5および7で得られたフェノール系樹脂、およびそれらをエポキシ化したエポキシ樹脂を使用し、これらを表2に示す配合割合で各種添加剤と配合し、十分に予備混合した後、加熱ロールを用いて混練温度90~100℃で約5分間混練した。その後、得られたシート状の混練物を冷却・粉砕してエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物について、各種物性を測定評価した。結果を表3に示す。

【0059】[実施例4]製造例5で得たフェノール系樹脂およびそれをエポキシ化したエポキシ樹脂に、表1に示す市販のエポキシ樹脂を併用して、実施例1~3と同様にして表2に示す組成のエポキシ樹脂組成物を得た。

得られたエポキシ樹脂組成物について、各種物性を測定した結果を表3に併せて示す。

【0060】[比較例1、2]製造例1および8で得られたフェノール系樹脂、およびそれらをエポキシ化したエポキシ樹脂を、実施例1~3と同様にして表2に示す組成のエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物について各種物性を測定した結果を表3に併せて示す。

【0061】[比較例3]製造例5で得たフェノール系樹脂に、表1に示す市販のエポキシ樹脂を組合わせて、表2に示す組成のエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物について各種物性を測定した結果を表3に併せて示す。

【0062】[比較例4]表1に示す市販のフェノール系樹脂からなる硬化剤に、製造例6で得たエポキシ樹脂を組合わせて、表2に示す組成のエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物について各種物性を測定した結果を表3に併せて示す。

【0063】なお、これらの樹脂組成物の物性測定は、以下の方法で行った。

【0064】(1) ガラス転移温度

エポキシ樹脂組成物をトランスファー成形機を用いて、175℃×180秒の条件で成形した後、180℃で6時間後硬化させた成形品から適当な大きさの試験片を切り出し、TMA法によりガラス転位温度を測定した。

【0065】(2) 吸湿率

エポキシ樹脂組成物から、直径50mm×厚さ3mmの円板をトランスファー成形機を用いて175℃×180秒の条件で成形し、180℃で6時間後硬化させた。この円板を85℃、85%RH雰囲気下で168時間吸湿させた後の重量変化から、吸湿率を測定した。

【0066】(3) 半田耐熱性

エポキシ樹脂組成物から、80ピンQFPパッケージ(パッケージサイズ:14×20×1.8mm、チップサイズ:8×8×0.5mm)を、トランスファー成形機を用いて175℃×180秒の条件で成形した後、180℃で6時間後硬化させた。このパッケージ20個を85℃、85%RH雰囲気下で96時間吸湿させた後、260℃の半田浴に20秒間浸漬して、クラックが発生したパッケージの個数を求めた。

【0067】

【表1】



エ ポ キ シ 樹 脂	エポキシ樹脂	A-1	(製造例2) 樹脂B-1のエポキシ化物 (エポキシ当量230)
		A-2	(製造例4) 樹脂B-2のエポキシ化物 (エポキシ当量220)
		A-3	(製造例6) 樹脂B-3のエポキシ化物 (エポキシ当量225)
		A-4	(製造例8) 樹脂B-4のエポキシ化物 (エポキシ当量230)
		A-5	(製造例10) 樹脂B-5のエポキシ化物 (エポキシ当量228)
	エポキシ樹脂 (市販品)	C	4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'- テトラメチルビフェニル (エポキシ当量188)
		D	オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量210)
硬 化 剤	フェノール系 樹脂	B-1	(製造例1) フェノールと(m,p)-キシリレンジグリコ ールジメチルエーテルの縮合物 m/p比=0.5/9.5 (水酸基当量171)
		B-2	(製造例3) フェノールと(m,p)-キシリレンジグリコ ールジメチルエーテルの縮合物 m/p比=2/8 (水酸基当量166)
		B-3	(製造例5) フェノールと(m,p)-キシリレンジグリコ ールジメチルエーテルの縮合物 m/p比=5/5 (水酸基当量169)
		B-4	(製造例7) フェノールとm-キシリレンジグリコ ールジメチルエーテルの縮合物 (水酸基当量172)
		B-5	(製造例9) フェノールとp-キシリレンジグリコ ールジメチルエーテルの縮合物 (水酸基当量172)
	フェノール樹脂 (市販品)	E	フェノールノボラック樹脂 (水酸基当量105)

【0068】

\* \* 【表2】

[illegible]

【0069】

【表3】

	評 価 結 果	
	吸湿率 (wt%)	半田浸漬時のクラック発生率 (クラック発生個数/176個数)
実施例1	0.170	0/20
実施例2	0.165	0/20
実施例3	0.167	0/20
実施例4	0.171	0/20
比較例1	0.181	4/20
比較例2	0.192	6/20
比較例3	0.215	18/20
比較例4	0.250	20/20

【0070】表3の結果から明らかなように、実施例1～4に示した本発明のエポキシ樹脂組成物は、低吸湿性で半田耐熱性に極めて優れていた。これに対し、フェノール系樹脂の原料キシリレン化合物が、バラキシリレン 20

化合物のみであるか、メタキシリレン化合物の割合が10重量%未満である比較例1、2では、吸湿率が高く、半田耐熱性も明らかに低下した。また、硬化剤のフェノール系樹脂には本発明と同じものを使用し、これに市販のオルソクレゾールノボラック骨格のエポキシ樹脂を組合わせた比較例3や、硬化剤として市販のフェノールノボラック樹脂を使用し、これに本発明で用いるエポキシ樹脂を組合わせた比較例4では、吸湿率と半田耐熱性がいずれも大きく悪化した。

## 10 【0071】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、メタキシリレン化合物を含むキシリレン化合物を原料とするフェノールアラキル樹脂とこのようなフェノール樹脂のエポキシ化物からなるエポキシ樹脂という組合わせによって、従来のエポキシ樹脂組成物に比べて低吸湿率で半田耐熱性に極めて優れている。従って、このエポキシ樹脂組成物を半導体封止用を使用することにより、信頼性が著しく改善された半導体パッケージを製造することが可能となる。